

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-147063
(P2003-147063A)

(43)公開日 平成15年5月21日(2003.5.21)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 G 63/88

識別記号

F I
C 0 8 G 63/88

テーマコード*(参考)
4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 21 頁)

(21)出願番号 特願2002-249404(P2002-249404)
(22)出願日 平成14年8月28日(2002.8.28)
(31)優先権主張番号 特願2001-260043(P2001-260043)
(32)優先日 平成13年8月29日(2001.8.29)
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003160
東洋紡績株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(72)発明者 松井 義直
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内
(72)発明者 原 厚
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内
(72)発明者 伊藤 誠
福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株
式会社つるが工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエステルの製造方法

(57)【要約】

【課題】 異物をほとんど含まず、透明性やフレーバ性に優れた中空成形体を与えるポリエステルを製造する方法を提供すること。

【解決手段】 ナフタレンジカルボン酸を含むジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールを含むグリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工

程(a)、前記の低重合体製造工程で得られた低重合体を熔融重縮合する熔融重縮合工程(b)、前記の熔融重縮合工程で得られた熔融重縮合ポリエステルを、化学的酸素要求量(COD)が下記の(1)を満足する導入水を系外から導入し、ポリエステルの冷却時間(t)が下記の(2)を満足するように冷却しながらチップ化するチップ化工程(c)とを含むことを特徴とするポリエステルの製造方法。

$$\text{COD} \leq 2.5 \text{ (mg/l)} \quad (1)$$

$$2 \text{ (sec)} \leq t \leq 180 \text{ (sec)} \quad (2)$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ナフタレンジカルボン酸を含むジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールを含むグリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、前記の低重合体製造工程で得られた低重合体を溶融重縮合する溶融重縮合工程(b)、前記の溶融重

$$\text{COD} \leq 2.5 \text{ (mg/l)} \quad (1)$$

$$2 \text{ (sec)} \leq t \leq 180 \text{ (sec)} \quad (2)$$

【請求項2】 前記のチップ化工程(c)の冷却水の水温が20～95℃で、かつ冷却水の水量V(cm³/sec)と冷却される溶融重縮合ポリエステル表面積S※10※(cm²/sec)の比(V/S)が下記の(3)を満足する条件下でチップ化することを特徴とする請求項1に記載のポリエステルの製造方法。

$$0.1 \leq (V/S) \leq 2.0 \quad (3)$$

【請求項3】 チップ化装置から排出される冷却水の少なくとも一部を再度冷却水として繰り返し使用することを特徴とする請求項1または2に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項4】 溶融状態のポリエステルの水中に開口部を持つダイスから直接冷却水中に押し出し、半固化状態のポリエステルの冷却水中で切断することによりチップ化することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項5】 溶融状態のポリエステルのダイスから大気中もしくは不活性ガス雰囲気中に押し出し、押し出されたポリエステルの冷却水をシャワー状に浴びせて冷却後、チップ化することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項6】 前記のチップ化工程で得られる、極限粘度が0.30～0.80デシリットル/グラムの溶融重縮合ポリエステルの結晶化工程(d)を追加し、密度が1.33グラム/立方センチ以上のチップを得ることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項7】 前記のチップ化工程で得られる、極限粘度が0.30～0.80デシリットル/グラムの溶融重縮合ポリエステルの結晶化工程(d)後に固相重合する固相重合工程(e)を追加し、極限粘度が0.6～1.8デシリットル/グラムの固相重合ポリエステルを得ることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項8】 チップ化工程(c)から結晶化工程(d)あるいは固相重合工程(e)に送られる溶融重縮合ポリエステルチップの付着水分が3000ppm以下であることを特徴とする請求項6または請求項7に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項9】 前記のチップ化工程(c)と結晶化工程(d)との間、又は結晶化工程(d)と固相重合工程(e)との間、又は固相重合工程(d)後にファイン及び/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(f)を少なくとも1工程以上追加し、ポリエステルの

* 縮合工程で得られた溶融重縮合ポリエステルの、化学的酸素要求量(COD)が下記の(1)を満足する導入水を系外から導入し、ポリエステルの冷却時間(t)が下記の(2)を満足するように冷却しながらチップ化するチップ化工程(c)とを含むことを特徴とするポリエステルの製造方法。

★ファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のうち少なくともいずれか一つの含有量を500ppm以下にすることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボトルをはじめとして、フィルム、シート等の包装材料などに用いられるポリエステルの製造方法に関するものである。さらに詳しくは、耐熱性、耐薬品性、ガスバリア性に優れ、異物をほとんど含まず、透明性に優れた成形体およびその内容物に異味異臭を生じない(フレーバ性の良好な)成形体等を与えるポリエステル、成形体の成形時に金型汚れが発生しにくいポリエステルや、製膜時および紡糸時のフィルター詰まりが少なく、操作性の改善されたポリエステルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルは、機械的性質及び化学的性質が共に優れているため、工業的価値が高く、繊維、フィルム、シート、ボトルなどとして広く使用されている。

【0003】調味料、油、飲料、化粧品、洗剤などの容器の素材としては、充填内容物の種類およびその使用目的に応じて種々の樹脂が採用されており、これらのうちでポリエステルは機械的強度、耐熱性、透明性およびガスバリア性に優れているので、特にジュース、清涼飲料、炭酸飲料などの飲料充填用容器の素材として使用されている。

【0004】このようなポリエステルは射出成形機械などの成形機に供給して中空成形体用プリフォームを成形し、該プリフォームを所定形状の金型に挿入し延伸ブロー成形した後、必要に応じてボトルの胴部を熱処理(ヒートセット)して中空成形容器に成形され、さらには必要に応じてボトルの口栓部を熱処理(口栓部結晶化)させるのが一般的である。

【0005】しかしながら、近年になり容器の小型化、

20

30

40

★50

軽量化が進むと同時に、自動販売機やホットウォーマーで容器を温めて販売するために、耐熱性、ガスバリアー性等の点でポリエチレンテレフタレート樹脂製の容器よりさらに優れた特性を持つ素材が要望されるようになってきた。

【0006】このような要求に対応するため、ポリエチレンテレフタレートより耐熱性、ガスバリアー性等が優れているポリエチレンナフタレートを容器等に使用することが検討されている。特開昭52-45466号公報には耐熱性、ガスバリアー性にすぐれたポリエチレンナフタレートからの中空容器が記載されている。また、特開平2-217222号公報には延伸指数が130cm以上を高延伸したポリエチレンナフタレートボトル及びその製造方法が記載されている。しかしながら、ポリエチレンナフタレート樹脂の場合には成形が難しく透明性に優れ肉厚分布が均一な中空成形体は得られていない。

【0007】また、特開昭64-85732号公報には、2,6-ナフタレンジカルボン酸成分65～98.5モル%及び他のジカルボン酸成分(テレフタル酸、イソフタル酸等)35～1.5モル%とエチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエチレンナフタレート系コポリマーからの耐熱ボトルが記載されている。しかしながら、第三成分が10モル%以上になると熔融重合レジン融点を示さず、また結晶化速度が極端に遅くなり実用的な条件下では結晶化が不可能となり、このため乾燥処理又は分子量の上昇及びアセトアルデヒド(AA)含量の低下を目的とした固相重合処理が不可能である。

【0008】また、特開平2-274757号公報、特開平4-331255号公報にはポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレートに両者の予備混練物を混合使用したり、また、両樹脂の熔融混練物を使用すると、耐熱性、透明性、ガスバリアー性に優れた組成物や容器等を与えることが示されている。しかしながら、このような混合物組成使用の場合には、得られた容器の耐熱性および透明性は悪くAA含量も高く、商品価値の低い中空成形体しか得られない。

【0009】また、両者の熔融混練組成物使用の場合には、透明性は良いが、AA含量が非常に高く、耐熱性が非常に悪い中空成形体しか得られない。

【0010】通常、これらに用いられるポリエチレンナフタレートを製造するにあたり、熔融重縮合ポリエステルは、熔融重縮合終了後に細孔から押出され、冷却水で冷却しながらチップ化される。このチップ化工程での冷*

$$\text{COD} \leq 2.5 (\text{mg/l}) \quad (1)$$

$$2 (\text{sec}) \leq t \leq 180 (\text{sec}) \quad (2)$$

【0015】この場合に於いて、前記のチップ化工程(c)の冷却水の水温が20～95℃で、かつ冷却水の水量V(cm³/sec)と冷却される熔融重縮合ポリ*

$$0.1 \leq (V/S) \leq 2.0 \quad (3)$$

*却水として蒸留水を用いるとコストの面から不利であるため、河川からの水や地下水、排水等を簡易処理した工業用水を用いるのが一般的である。しかしながら、工業用水を用いて冷却処理をした場合、得られた成形容器の内容物の風味や香りが非常に悪くなるという問題が起こる場合が多々あり、この解決が待たれていた。また、このような場合、得られたポリエステル製の成型時での結晶化が早過ぎ、透明性の悪いボトルになる問題もあった。

【0011】本発明者らの検討によると、これはチップ化の段階において、工業用水に含まれている細菌、バクテリア等や、腐敗した植物、動物に起源を有する有機化合物または工業的に使用される有機化合物等がチップ化時にポリエステルチップに付着、浸透し、これらが成形品の残留異味や異臭の原因になっていることが分かった。

【0012】また、チップ化工程においてチップ表面に付着して結晶化装置や固相重合反応装置に持ち込まれた前記の有機化合物や金属含有物質は、ポリエステルチップの表面層の一部と共に固相重合装置の器壁に固着し、これが約170℃以上の高温で長時間加熱によってスケールとなって器壁に付着していく。そして、これが時々剥離してポリエステルチップ中に混入し、ボトル等成形体中の異物となって商品価値を低下させる場合があった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の問題点を解決することにより、異物をほとんど含まず、耐熱性、耐薬品性、ガスバリアー性、保香性、透明性やフレキシビリティに優れた中空成形体等を与えるポリエステル成形材料を製造する方法に関するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明のポリエステルの製造方法は、ナフタレンジカルボン酸を含むジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールを含むグリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、前記の低重合体製造工程で得られた低重合体を熔融重縮合する熔融重縮合工程(b)、前記の熔融重縮合工程で得られた熔融重縮合ポリエステルの冷却時間(t)が下記の(2)を満足するように冷却しながらチップ化するチップ化工程(c)とを含むことを特徴とするポリエステルの製造方法である。

*ポリエステルの表面積S(cm²/sec)の比(V/S)が下記の(3)を満足する条件下でチップ化することを特徴とすることができる。

【0016】この場合において、チップ化装置から排出される冷却水の少なくとも一部を再度冷却水として繰り返し使用することができる。

【0017】この場合において、熔融状態のポリエステルを水中に開口部を持つダイスから直接冷却水中に押し出し、半固化状態のポリエステルを冷却水中で切断することによりチップ化することができる。この場合において、熔融状態のポリエステルをダイスから大気中もしくは不活性ガス雰囲気中に押し出し、押し出されたポリエステルに冷却水をシャワー状に浴びせて冷却後、チップ

化することができる。
【0018】この場合に於いて前記のチップ化工程で得られる、極限粘度が0.30～0.80デシリットル／グラムの熔融重縮合ポリエステルの結晶化する結晶化工程(d)を追加し、密度が1.345グラム／立方センチ以上のチップを得ることができる。

【0019】この場合に於いて前記のチップ化工程で得られる、極限粘度が0.30～0.80デシリットル／グラムの熔融重縮合ポリエステルの結晶化する結晶化工程(d)後に固相重合する固相重合工程(e)を追加し、極限粘度が0.60～1.80グラム／デシリットルの固相重合ポリエステルの得ることができる。

【0020】この場合においてチップ化工程(c)から結晶化工程(d)あるいは固相重合工程(e)に送られる熔融重縮合ポリエステルチップの付着水分が300ppm以下であることができる。

【0021】この場合に於いて前記のチップ化工程(c)と結晶化工程(d)との間、又は結晶化工程(d)と固相重合工程(e)との間に、又は固相重合工程(d)後にファイン及び／またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(h)を少なくとも1工程以上追加し、ポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のうち少なくともいずれか一つの含有量を500ppm以下にすることができる。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明のポリエステル製造方法の実施の形態を具体的に説明する。本発明に係るポリエステルは、主たる繰り返し単位がエチレンナフタレートであるポリエステルであって、好ましくはエチレンナフタレート単位を80モル%以上含む線状ポリエステルであり、さらに好ましくは85モル%以上、特に好ましくは90モル%以上含む線状ポリエステルである。

【0023】前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としてのジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、p-オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタ

ル酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及びその機能的誘導体などが挙げられる。

【0024】前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としてのグリコールとしては、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコールなどが挙げられる。

【0025】さらに、前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としての多官能化合物としては、酸成分として、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができ、グリコール成分としてグリセリン、ペンタエリスリトールを挙げることができる。以上の共重合成分の使用量は、ポリエステルが実質的に線状を維持する程度でなければならない。また、単官能化合物、例えば安息香酸、ナフトエ酸等を共重合させてもよい。

【0026】本発明のポリエステルの製造方法は、ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を直接反応させて水を留去しエステル化した後、減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、または、ナフタレンジカルボン酸ジメチルとエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、減圧下で重縮合を行うエステル交換法のいずれかの方法により熔融重縮合ポリエステルの製造する方法である。

【0027】さらに必要に応じて結晶化工程(d)を行いポリエステルの結晶化度を高くして成形前の乾燥や固相重合工程(e)時のポリエステルベレット同士の融着を防止する処理を実施したり、さらに必要に応じて極限粘度を増大させ、アセトアルデヒド含有量等を低下させる為に固相重合を行うポリエステルの製造方法である。固相重合前の結晶化促進のためには、熔融重縮合ポリエステルの吸湿させたあと加熱結晶化させたり、また水蒸気を直接ポリエステルチップに吹きつけて加熱結晶化させたりしてもよい。

【0028】前記の低重合体製造工程(a)および熔融重縮合工程(b)は、回分式反応装置から構成されていてもよいし、また連続式反応装置から構成されていてもよい。これらいずれの方式においても、エステル化反応あるいはエステル交換反応、および熔融重縮合反応は1段階で行ってもよいし、また多段階に分けて行ってもよい。結晶化工程(d)、固相重合工程(e)は、前記の工程と同様、回分式反応装置から構成されていてもよいし、また連続式反応装置から構成されていてもよい。低重合体製造工程(a)および熔融重縮合工程(b)と結

晶化工程(d)、固相重合工程(e)は連続的に運転してもよいし、分割して運転してもよい。低重合体製造工程(a)と熔融重縮合工程(b)は連結して運転されるのが一般的である。

【0029】以下にはポリエチレンナフタレートを例にして連続方式での好ましい製造方法の一例について説明する。前記のナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とを含む原料は、低重合体製造工程

(a)においてエステル化反応またはエステル交換反応10 されて低重合体となる。エステル化反応により低縮合体を製造する場合には、ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル誘導体1モルに対して1.0～3.5モル、好ましくは1.5～3.0モルのエチレングリコールが含まれたスラリーを調整し、これをエステル化反応工程に連続的に供給する。

【0030】このようなエステル化反応は、1段階で行っても、また多段階に分けて行ってもよい。多段階で行う場合について説明する。エステル化反応は、少なくとも2個のエステル化反応器を直列に連結した多段式装置20 を用いてエチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水またはアルコールを精留塔で系外に除去しながら実施する。第1段目のエステル化反応の温度は220～290℃、好ましくは240～260℃、圧力は0～4kg/cm²G、好ましくは0.05～3kg/cm²Gである。最終段目のエステル化反応の温度は通常265～300℃、好ましくは275～290℃であり、圧力は通常0～2.5kg/cm²G、好ましくは0～2.0kg/cm²Gである。3段階以上で30 実施する場合には、中間段階のエステル化反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。これらのエステル化反応の反応率の上昇は、それぞれの段階で滑らかに分配されることが好ましい。最終的にはエステル化反応率は85%以上、好ましくは93%以上に達することが望ましい。これらのエステル化反応により分子量500～5000程度の低重合縮合体が得られる。

【0031】上記エステル化反応は原料としてナフタレンジカルボン酸を用いる場合は、ナフタレンジカルボン酸の酸としての触媒作用により無触媒でも反応させることができるが重縮合触媒の共存下に実施してもよい。40

【0032】また、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加して実施すると、ポリエチレンナフタレートの主鎖中のジオキシエチレンテレフタレート成分単位の割合を比較的低水準(全ジオー50

ル成分に対して5モル%以下)に保持できるので好ましい。

【0033】また、エステル交換反応によって低重合縮合体を製造する場合は、ナフタレンジカルボン酸ジメチル1モルに対して1.0～3.5モル、好ましくは1.5～3.0モルのエチレングリコールが含まれた溶液を調整し、これをエステル交換反応工程に連続的に供給する。

【0034】エステル交換反応は、1～2個のエステル交換反応器を直列に連結した装置を用いてエチレングリコールが還留する条件下で、反応によって生成したメタノールを精留塔で系外に除去しながら実施する。第1段目のエステル交換反応の温度は180～280℃、好ましくは190～260℃である。最終段目のエステル交換反応の温度は通常240～300℃、好ましくは260～280℃であり、エステル交換触媒として、Zn、Cd、Mg、Mn、Co、Ca、Baなどの脂肪酸塩、炭酸塩やPb、Zn、Sb、Ge酸化物等を用いる。

【0035】また、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加して実施すると、ポリエチレンナフタレート主鎖中のジオキシエチレンテレフタレート成分単位の割合を比較的低水準(全ジオール成分に対して5モル%以下)に保持できるので好ましい。これらのエステル交換反応により分子量約200～500程度の低重合縮合体が得られる。

【0036】次いで得られた低重合縮合体は、重縮合触媒の存在下に減圧下で、得られるポリエステルの融点以上の温度に加熱し、この際生成するグリコールを系外に溜去させて重縮合する熔融重縮合工程(b)に供給される。

【0037】熔融重縮合工程(b)における重縮合反応は、1段階で行っても、また多段階に分けて行ってもよい。多段階で行う場合について説明する。重縮合反応条件は、第1段階目の重縮合の反応温度は250～290℃、好ましくは260～280℃であり、圧力は500～20Torr、好ましくは200～30Torrで、最終段階の重縮合反応の温度は265～300℃、好ましくは275～295℃であり、圧力は10～0.1Torr、好ましくは5～0.5Torrである。重縮合反応を3段階以上で実施する場合には、中間段階の重縮合反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。これらの重縮合反応工程の各々において到達される極限粘度の上昇の度合は滑らかに分配されることが好ましい。

【0038】重縮合反応は、重縮合触媒を用いて行う。Ge、Sb、Ti、またはAlの化合物の中から少なく

とも1つ以上が用いられる。これらの化合物は、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液、エチレングリコールのスラリー等として反応系に添加される。

【0039】Ge化合物としては、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム粉末またはエチレングリコールのスラリー、結晶性二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液、またはこれにエチレングリコールを添加加熱処理した溶液等が使用されるが、特に本発明で用いるポリエステルを得るには二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液、またはこれにエチレングリコールを添加加熱した溶液を使用するのが好ましい。これらの重縮合触媒はエステル化工程中に添加することができる。Ge化合物を使用する場合、その使用量は生成ポリマー中のGe残存量として10～150ppm、好ましくは13～100ppm、更に好ましくは15～70ppmである。

【0040】Ti化合物としては、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート等のテトラアルキルチタネートおよびそれらの部分加水分解物、蓚酸チタニル、蓚酸チタニルアンモニウム、蓚酸チタニルナトリウム、蓚酸チタニルカリウム、蓚酸チタニルカルシウム、蓚酸チタニルストロンチウム等の蓚酸チタニル化合物、トリメリット酸チタン、硫酸チタン、塩化チタン等が挙げられる。Ti化合物は、生成ポリマー中のTi残存量として0.1～10ppmの範囲になるように添加する。

【0041】Sb化合物としては、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコレート、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。Sb化合物は、生成ポリマー中のSb残存量として50～350ppmの範囲になるように添加する。生成ポリマー中のSb残存量は、好ましくは80～300ppm、さらに好ましくは100ppm～250ppmの範囲になるように添加する。上記の範囲の下限未満では、重縮合速度が遅くなり実用的な生産に適さない、また上限を超えた場合には、衛生性の観点から好ましくないばかりか、生成ポリマー中の残存アンチモンが結晶化核材となり成形品の透明性が低下させる場合がある。

【0042】また、Al化合物としては、具体的には、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蓚酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、

硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウムn-プロポキサイド、アルミニウムiso-プロポキサイド、アルミニウムn-ブトキサイド、アルミニウムt-ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジiso-プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミニウムなどが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに塩基性酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。Al化合物は、生成ポリマー中のAl残存量として5～200ppmの範囲になるように添加する。

【0043】また、Al化合物の場合には、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を併用してもよい。アルカリ金属、アルカリ土類金属としては、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される少なくとも1種であることが好ましく、アルカリ金属ないしその化合物の使用がより好ましい。

【0044】アルカリ金属ないしその化合物を使用する場合、特にLi, Na, Kの使用が好ましい。アルカリ金属やアルカリ土類金属の化合物としては、例えば、これら金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蓚酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、tert-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどとのキレート化合物、水素化物、酸化物、水酸化物などが挙げられる。

【0045】前記のアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液等として反応系に添加される。アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、生成ポリマー中のこれらの元素の残存量として1～50ppmの範囲になるように添加する。

10

20

30

40

50

【0046】また、安定剤として種々のP化合物を使用することができる。本発明で使用されるP化合物としては、リン酸、亜リン酸およびそれらの誘導体等が挙げられる。具体例としてはリン酸、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル、リン酸トリブチルエステル、リン酸トリフェニールエステル、リン酸モノメチルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸モノブチルエステル、リン酸ジブチルエステル、亜リン酸、亜リン酸トリメチルエステル、亜リン酸トリエチルエステル、亜リン酸トリブチルエステル、メチルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチルエステル、エチルホスホン酸ジメチルエステル、フェニールホスホン酸ジメチルエステル、フェニールホスホン酸ジエチルエステル、フェニールホスホン酸ジフェニールエステル等であり、これらは単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。P化合物は、生成ポリマー中のP残存量として1～1000ppmの範囲になるように前記のポリエステル生成反応工程の任意の段階で添加することができる。

【0047】前記の最終重縮合反応器より得られた熔融ポリエステルは、次いでチップ化工程(c)へ送られる。チップ化工程(c)では、熔融重縮合ポリエステルがダイスの細孔より水中に押出されて水中でカットする方式(水中カット方式)、あるいは大気中にストランド状に押出された後、直ちに冷却水で冷却しながらカットする方式(ストランド方式)等によってチップ化される。

【0048】チップ表面に付着した水は、空気流等によって除去されたり、必要に応じて熱風等によって乾燥される。単独で、あるいはチップと共にチップ化工程

$$\text{COD} \leq 2.5 (\text{mg/l}) \quad (1)$$

$$2 (\text{sec}) \leq t \leq 180 (\text{sec}) \quad (2)$$

【0052】チップ化工程(c)に導入する新しい水のCODは0.1～2.5mg/l、好ましくは0.1～2.0mg/l、更に好ましくは0.1～1.0mg/lである。

【0053】なお、チップ化工程(c)に導入する新しい水のCODを0.1mg/l未満にする場合は、設備費が高くなり経済的なチップ化が不可能となることがある。また、チップ化工程(c)に導入する新しい水のCODが2.5mg/lを超える場合は、成形体の内容物のフレーバ性が悪くなる場合がある。

【0054】以下にチップ化工程(c)に導入する新しい水のCODを低減させる方法を例示するが、本発明は、これに限定するものではない。チップ化工程(c)に導入する新しい水のCODを低減させるために、チップ化工程(c)に供給するために工業用水がチップ化工程(c)に送られるまでの工程で少なくとも1ヶ所以上に水のCODを低減させる装置を設置する。また、更にチップ化工程(c)から排出した水が再びチップ化工程(c)に返されるまでの工程にも少なくとも1ヶ所以上※50

* (c) から排出された冷却水は再使用するために冷却水貯蔵タンク等へ送られ、このタンクの中で系外から導入される導入水と混合され、一定温度に調温後、チップの冷却水として使用される。

【0049】ここで、熔融重縮合工程(b)とは、低重合体製造工程(a)終了後から、最終熔融重縮合反応器よりダイスを経由して吐出されるまでの段階をいう。

【0050】前記のようにして得られた熔融重縮合ポリエステルは、熔融重縮合終了後に細孔から押出され、冷却水で冷却しながらチップ化される。このチップ化工程(c)での冷却水として蒸留水を用いるとコストの面から不利であるため、河川からの水や地下水、排水等を簡易処理した工業用水(天然水)を用いるのが一般的である。通常この工業用水は、河川水、地下水などから採取したもので、水(液体)の形状を変えないまま、殺菌、異物除去等の処理をしたものを言う。また、一般的に工業用に用いられる天然水には、自然界由来の、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩等の粘土鉱物を代表とする無機粒子や細菌、バクテリア等や、腐敗した植物、動物に起源を有する有機化合物または工業的に使用される有機化合物等を多く含有している。このような有機化合物がチップ表面に付着して、内部へ浸透し、成形体の内容物のフレーバ性に影響する場合が多々あることが判ってきた。

【0051】本発明のポリエステルの製造方法においては、チップ化工程(c)において化学的酸素要求量(COD)が下記の(1)を満足する導入水を系外から導入し、ポリエステルの冷却時間(t)が下記の(2)を満足するようにして熔融重縮合ポリエステルのチップ化を行うことによって上記の問題点を解決するものである。

※にCODを低減させる装置を設置してもよい。CODを低減させる装置としては、精密ろ過や凝集沈殿、活性炭処理をおこなう装置などが挙げられる。

【0055】また本発明のポリエステルの製造方法においては、チップ化工程(c)における冷却水による熔融重縮合ポリエステルの冷却時間(t)は2～180sec、好ましくは3～150secである。冷却時間(t)が2sec未満の場合は、熔融重縮合ポリエステルの冷却が不十分で、チップが融着して正常な形状のチップが得られない。また180secを超える場合は、熔融重合ポリエステルが過冷却となりカッターで切断した際に、粉状のポリエステルからなるファインの発生量が多くなるばかりか、フレーバ性も悪くなる。

【0056】ここで本発明の製造方法のチップ化工程(c)が前記水中カット方式の場合、熔融重縮合ポリエステルの冷却時間(t)は、熔融重縮合ポリエステルがダイスの細孔より水中に粒状で押出されて冷却水と接触し、冷却されながらチップ化され、次いで付着水を除去する装置を出るまでの時間である。またストランド方式

の場合では、溶融重縮合ポリエステル（t）は、溶融重縮合ポリエステルがダイスの細孔よりストランド状に大気中に押出された後、冷却水と接触し、更にストランドが冷却されながら公知のカッターによりチップ状に切断され、次いで付着水を除去する装置を出るまでの時間である。

【0057】本発明のポリエステルの製造方法において*

$$N \leq 1.0 \text{ (ppm)} \quad (4)$$

$$M \leq 0.5 \text{ (ppm)} \quad (5)$$

$$S \leq 2.0 \text{ (ppm)} \quad (6)$$

$$C \leq 1.0 \text{ (ppm)} \quad (7)$$

導入水中のナトリウム含有量（N）は、好ましくは $N \leq 0.5 \text{ ppm}$ であり、さらに好ましくは $N \leq 0.1 \text{ ppm}$ である。導入水中のマグネシウム含有量（M）は、好ましくは $M \leq 0.3 \text{ ppm}$ であり、さらに好ましくは $M \leq 0.1 \text{ ppm}$ である。また、導入水中の珪素の含有量（S）は、好ましくは $S \leq 0.5 \text{ ppm}$ であり、さらに好ましくは $S \leq 0.3 \text{ ppm}$ である。さらに、導入水中のカルシウム含有量（C）は、好ましくは $C \leq 0.5 \text{ ppm}$ であり、さらに好ましくは $C \leq 0.1 \text{ ppm}$ である。また、導入水中のナトリウム含有量（N）、マグネシウム含有量（M）、珪素の含有量（S）およびカルシウム含有量（C）の下限値は、 $N \geq 0.001 \text{ ppm}$ 、 $M \geq 0.001 \text{ ppm}$ 、 $S \geq 0.02 \text{ ppm}$ および $C \geq 0.001 \text{ ppm}$ である。このような下限値以下にするには、莫大な設備投資が必要であり、また運転費用も非常に高くなり経済的な生産は困難である。

【0058】ナトリウムの含有量（N）、マグネシウムの含有量（M）、珪素の含有量（S）及びカルシウムの含有量（C）が、前記の（4）～（7）の少なくとも一つ、好ましくはすべてを満足する導入水を用いて冷却しながらチップ化した溶融重縮合ポリエステル、あるいはこれを結晶化したポリエステル、あるいは固相重合したポリエステルからの成形体の透明性は非常に優れており、また紡糸時のフィルター詰まりが少なく操作性が非常に安定する。前記の条件を外れる導入水を用いた場合には、これらの金属含有化合物がポリエステルチップ表面に付着し、得られた最終のポリエステルの結晶化速度が非常に早く、またその変動が大きくなったり、またこれらの金属を含有する異物を含んだポリエステルしか得られず、好ましくない。

【0059】以下に導入水のナトリウム含有量、マグネシウム含有量、珪素含有量、カルシウム含有量を前記の範囲に抑える方法を例示するが、本発明はこれに限定するものではない。導入水のナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を低減させるために、チップ化工程（c）に工業用水が送られるまでの工程で少なくとも1ヶ所以上にナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を除去する装置を設置する。また、粒子状になった二酸化珪素やアルミノ珪酸塩等の粘土鉱物を除去するため※50

*は、チップ化工程（c）に導入する導入水中のナトリウムの含有量、マグネシウムの含有量、珪素の含有量及びカルシウムの含有量をそれぞれN、M、S、Cとした場合、下記の（4）～（7）の少なくとも一つを満足するようにして溶融重縮合ポリエステルのチップ化を行うことが望ましい。

※にはフィルターを設置する。ナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を除去する装置としては、イオン交換装置、限外濾過装置や逆浸透膜装置などが挙げられる。

【0060】また、系外から導入する導入水の中に存在する粒径が $1 \sim 25 \mu\text{m}$ の粒子を $50000 \text{ 個}/10 \text{ ml}$ 以下にした水を使用することが望ましい。導入水中の粒径 $1 \sim 25 \mu\text{m}$ の粒子の個数は、好ましくは $10000 \text{ 個}/10 \text{ ml}$ 以下、さらに好ましくは $1000 \text{ 個}/10 \text{ ml}$ 以下、特に好ましくは $100 \text{ 個}/10 \text{ ml}$ 以下である。

【0061】なお粒径が $1 \sim 25 \mu\text{m}$ の粒子の下限値は $1 \text{ 個}/10 \text{ ml}$ 以上であり、この下限値以下にするには、莫大な設備投資が必要であり、また運転費用も非常に高くなり経済的な生産は困難である。

【0062】導入水中の粒径 $25 \mu\text{m}$ を越える粒子は、特に規定するものではないが、好ましくは $2000 \text{ 個}/10 \text{ ml}$ 以下、より好ましくは $500 \text{ 個}/10 \text{ ml}$ 以下、さらに好ましくは $100 \text{ 個}/10 \text{ ml}$ 、特に好ましくは $10 \text{ 個}/10 \text{ ml}$ 以下である。

【0063】なお、導入水中の粒径 $1 \mu\text{m}$ 未満の粒子に関しては、本発明で特に規定するものではないが、透明な成形体や適正な結晶化速度を持つ成形体を与えるポリエステルを得るためには、少ない方が好ましい。粒径 $1 \mu\text{m}$ 未満の粒子数としては好ましくは $100000 \text{ 個}/10 \text{ ml}$ 以下、より好ましくは $50000 \text{ 個}/10 \text{ ml}$ 以下、さらに好ましくは $20000 \text{ 個}/10 \text{ ml}$ 以下、特に好ましくは $10000 \text{ 個}/10 \text{ ml}$ 以下である。 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子を水中から除去、コントロールする方法としてはセラミック膜、有機膜等の膜を用いた精密濾過法や限外濾過法等を用いることができる。

【0064】以下にチップ化工程（c）で導入する導入水中の、粒径 $1 \sim 25 \mu\text{m}$ の粒子を $50000 \text{ 個}/10 \text{ ml}$ 以下に制御する方法を例示するが、本発明はこれに限定するものではない。

【0065】水中の粒子数を $50000 \text{ 個}/10 \text{ ml}$ 以下にする方法としては、工業用水等の自然水をチップ化工程（c）に供給するまでの少なくとも1ヶ所以上に粒子を除去する装置を設置する。好ましくは自然界の水の

採取口から、前記したチップ化工程に至るまでの間に粒子を除去する装置を設置し、チップ化工程(c)に供給する水中の、粒径1〜25 μm の粒子の含有量を50000個/10ml以下にすることが好ましい。粒子を除去する装置としてはフィルター汙過装置、膜汙過装置、沈殿槽、遠心分離器、泡沫同伴処理機等が挙げられる。例えばフィルター汙過装置であれば、方式としてベルトフィルター方式、バグフィルター方式、カートリッジフィルター方式、遠心汙過方式等の汙過装置が挙げられる。中でも連続的に行うにはベルトフィルター方式、遠心汙過方式、バグフィルター方式の汙過装置が適している*

$$0.1 \leq (V/S) \leq 2.0$$

ここで、冷却される熔融重縮合ポリエステルの表面積S(cm^2/sec)とは、チップに切断されるまでに冷却水と接触して冷却される、単位時間当りのポリエステルの表面積のことである。

【0067】前記の冷却水の水温は、好ましくは30〜90℃、さらに好ましくは35〜85℃の範囲である。チップ化設備がポリエステルストランドを切断する方式の設備の場合には、冷却水の温度が20℃未満であると、ストランド表層部が硬くなり過ぎて切断面の形状が不良となり、切断時にファインの発生が多くなる。また、引き続きこのようなチップを結晶化工程や固相重合工程に輸送すると、後記するように輸送工程や結晶化工程や固相重合工程において切断面に働く衝撃力やせん断力のために、結晶化促進作用があり成形体の透明性にも影響を与えるファインの発生が多くなり、またチップ切断表面にも同様の作用を及ぼす構造が生ずるために好ましくない。また、熔融重縮合ポリエステル溶融体をダイスより水中に押出して冷却しながらチップ化する、いわゆる水中カット設備の場合にも、同様に切断面の形状やチップ形状が不良となる。一方、冷却水の温度が95℃を超える場合には、ポリエステルの冷却が不十分となり、形状不良のチップや2〜数個のチップが融着した塊状物になり、問題である。

【0068】また一方、熔融重縮合ポリエステルの表面積に対する冷却水の水量の比(V/S)が、上記の下限値未満の場合には、熔融重縮合ポリエステルの冷却が不十分となって、形状不良のチップや2〜数個のチップが融着した塊状物になり、問題となる。また前記の比(V/S)が上記の上限値を超える場合には、エネルギーコストが高くなるため経済性の面より実用的でない。

【0069】チップ化工程(c)から排出される水の中には、チップ化時に発生するポリエステルの微粉末(以下、「ファイン」と称することがある)や細粒等の形状異常品が混入し、長時間生産時にはこれらの水中の含有量が多くなって配管やチップ化装置の汚れがひどくなり、配管詰まりを生じたりする。したがって、チップ化工程(c)から排出される水が冷却水貯蔵タンク等に戻るまでの工程中の少なくとも1ヶ所以上にフィルター※50

*る。またベルトフィルター方式の汙過装置であれば汙材としては、紙、金属、布等が挙げられる。また粒子の除去と導入水の流れを効率良く行うため、フィルターの目のサイズは5〜100 μm 、好ましくは10〜70 μm 、さらに好ましくは15〜40 μm がよい。

【0066】また本発明のポリエステルの製造方法においては、前記のチップ化工程(c)の冷却水の水温が20〜95℃で、かつ冷却水の水量V(cm^3/sec)と冷却される熔融重縮合ポリエステルの表面積S(cm^2/sec)の比(V/S)が、下記の(3)を満足する条件でチップ化することが好ましい。

$$(3)$$

※汙過装置や遠心分離器等のファイン除去装置を設置することができる。

【0070】本発明に係るポリエステルのチップの形状は、シリンダー型、角型、球状または扁平な板状等の何れでもよく、その平均粒径は、通常1.5〜5mm、好ましくは1.6〜4.5mm、さらに好ましくは1.8〜4.0mmの範囲である。例えば、シリンダー型の場合は、長さは1.5〜4mm、径は1.5〜4mm程度であるのが実用的である。球状粒子の場合は、最大粒子径が平均粒子径の1.1〜2.0倍、最小粒子径が平均粒子径の0.7倍以上であるのが実用的である。また、チップの重量は10〜30mg/個の範囲が実用的である。

【0071】本発明に係る熔融重縮合ポリマーの結晶化や固相重合する場合には、熔融重縮合の最終重縮合反応器より得られるポリエステルの極限粘度は0.30〜0.80デシリットル/グラム、好ましくは0.40〜0.75デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.45〜0.70デシリットル/グラムの範囲であることが好ましい。極限粘度が0.30に満たない場合は、固相重合前の結晶化で結晶化度が高くなりすぎ、このために固相重合速度が遅くなり、経済的な生産が不可能となったり、またチップが脆いために結晶化および固相重合工程において後記するようにポリエステルのファインが大量に発生して、結晶化速度が非常に早く、かつその速度の変動が非常に大きなポリエステルしか得られない。また、極限粘度が0.80を超える場合は、このような熔融重縮合ポリエステルから得られる固相重合ポリエステルのアセトアルデヒド含有量を10ppm以下に低減する事が困難になる。したがって、このような固相重合ポリエステルから得られた成形体の内容物の風味や臭いに悪影響を与える。また、色相も非常に黄色くなり、得られた成形体等の商品価値が落ちる。

【0072】また、熔融重縮合ポリマーを結晶化工程(d)及び固相重合工程(e)を追加することにより得られた固相重合ポリマーの極限粘度は0.6〜1.8デシリットル/グラムの範囲である。極限粘度が0.6デシリットル/グラム未満では、ポリエチレンナフタレー

トのみで成形された成形体等の機械的特性が悪い。また、1.80デシリットル／グラムを越える場合は、成型機等による溶融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

【0073】また、本発明のポリエステル製造方法においては、チップ化工程(c)から結晶化工程あるいは固相重合工程に送られる溶融重縮合ポリエステルチップの付着水分が3000ppm以下、好ましくは2500ppm以下、さらに好ましくは2000ppm以下にすることが必要である。付着水分が3000ppmを超える場合は、このようなポリエステルチップを用いた中空成形体等中の内容物の風味や香りが非常に悪くなる。

【0074】前記のようにして溶融重縮合されたポリエステルは、チップ化されたあと輸送配管中を貯蔵用サイロや結晶化工程(d)または固相重合工程(e)に輸送される。このようなチップの輸送を、例えば空気を使用した強制的な低密度輸送方法で行うと、溶融重縮合ポリエステルのチップの表面には配管との衝突によって大きな衝撃力がかかり、この結果ファインやフィルム状物が多量に発生する。このようなファインやフィルム状物はポリエステルの結晶化を促進させる効果を持っており、多量に存在する場合には得られた成形体の透明性が非常に悪くなる。

【0075】また、このようなファインやフィルム状物等には、正常な融点より約10～20℃以上高い融点を持つものが含まれる。また、溶融重縮合ポリエステルチップに衝撃力やせん断力がかかる送り装置を用いたりする場合にも、正常な融点より約10～20℃以上高い融点のファインやフィルム状物が非常に多量に発生する。これは、チップ表面に加わる衝撃力等の大きな力のためにチップが発熱すると同時にチップ表面においてポリエステルの配向結晶化が起こり、緻密な結晶構造が生じるためではないかと推定される。

【0076】前記のような正常な融点より約10～20℃以上高い融点を持つ溶融重縮合ポリエステルのファインやフィルム状物を溶融重縮合ポリエステルチップと共に結晶化や固相重合したり、また引き続き後記の水との接触処理等の処理をすると、これらの融点は処理前よりさらに高くなる。また、正常な融点より約10℃以上高くない融点を持つファインやフィルム状物でも、前記のこれらの処理によって、これらの融点は正常な融点より約10～20℃以上高い融点を持つことがある。これは、これらの処理により、結晶構造がさらに緻密な結晶構造に変化するためであろうと推定される。

【0077】本発明においては、チップやファイン等の融点は、示差走査熱量計(DSC)を用いて下記の方法で測定するが、溶融重縮合ポリエステルのチップの融点を表す融解ピーク温度は通常1つであり、また下記の固

相重合ポリエステルの融点を表す融解ピーク温度は、固相重合条件によって1つであったり、2つであったりする。一方、ファイン等の融点を表す融解ピーク温度は、1つ、あるいは複数のピークから構成されており、複数ピークの場合は最も高温側の融解ピーク温度に注目する。

【0078】一般に溶融重縮合ポリエステルは、製造方法にもよるが、前記のような正常な融点より約10～20℃以上高い融点を持つファインやフィルム状物を一部含むファイン等を約50～約3000ppm程度含有しており、しかもこのようなファイン等は溶融重縮合ポリエステルチップに均一な混合状態で存在しているのではなくて偏在している。したがって、このような溶融重縮合ポリエステルの固相重合したり、また引き続き、後記の水との接触処理を行ったりすると、結晶化速度はさらに早くなり、またその速度が非常に変動したポリエステルしか得られず問題となる。

【0079】したがって、本発明のポリエステルの製造方法では、前記のチップ化工程(c)のあとにファイン及び／またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(h)を追加し、溶融重縮合ポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のうち少なくともいずれか一つの含有量を500ppm以下にすることが望ましい。

【0080】上記のファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファインとフィルム状物の合計含有量を低減させるためには、前記のチップ化工程(c)と前記の結晶化工程(d)との間、または結晶化工程(d)と固相重合工程(e)との間、または固相重合固定後の何れかに少なくとも1工程以上のファイン及び／またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(h)を追加して、固相重合工程(e)に供給される溶融重縮合ポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のうち少なくともいずれか一つの含有量を500ppm以下にすることが望ましく、最終工程にファイン除去工程(h)を追加することが望ましい。

【0081】前記の溶融重縮合ポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量は、好ましくは300ppm以下、より好ましくは100ppm以下、さらに好ましくは50ppm以下に低下させるのが望ましい。

【0082】ファイン等の除去方法としては、振動篩工程及び空気流による気流分級工程、重力式分級工程等で処理する方法等が挙げられる。これらを個別に追加しても良いし、組み合わせて追加してもよい。

【0083】本発明に係るポリエステルがポリエチレンナフタレート(以下「PEN」と称する場合がある。)

の場合は、前記のチップ化工程(c)後、結晶化工程(d)や固相重合工程(e)へ供給される溶融重縮合ポリエステル中に含まれるファインおよび/またはフィルム状物の、融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度が280℃を超える場合には、結晶化工程(d)や固相重合工程(e)で得られた固相重合PENにも融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度が280℃を超えるファインやフィルム状物が含まれており、得られた結晶化ポリエステルや固相重合ポリエステルからの成形体の結晶化速度が早くなりすぎたり、またその変動が非常に大きくなり、得られた中空成形用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となり、厚み斑が生じ、また得られた中空成形体の透明性が悪くなり、また透明性の変動も大となり大きな問題となる場合がある。

【0084】また、融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度が280℃を越えるファインおよび/またはフィルム状物を含まないようにする方法としては、例えば、次のような方法が挙げられる。すなわち、溶融重縮合後ダイスより溶融した前記ポリエステルを水中に押出して水中でカットする方式、あるいは大気中に押出した後、直ちに冷却水で冷却しながらカットする方式によってチップ化し、ついでチップ状に形成した溶融重縮合ポリエステルチップを水切り後、振動篩工程および空気流による気流分級工程によって所定のサイズ以外の形状のチップやファインやフィルム状物を除去し、プラグ輸送方式やバケット式コンベヤー輸送方式により貯蔵用タンクに送る。前記のタンクからのチップの抽出はスクリー式フィーダーにより、次工程へはプラグ輸送方式やバケット式コンベヤー輸送方式によって輸送し、結晶化工程(d)や固相重合工程(e)の直前に空気流による気流分級工程、あるいは振動式篩分工程等を設けてファイン除去処理を行う。

【0085】また、前記のファインやフィルム状物の除去処理を行った溶融重縮合ポリエステルを、結晶化工程(d)や固相重合工程(e)直前で空気流による気流分級工程、あるいは振動式篩分工程等によって、再度ファインやフィルム状物の除去を行い、結晶化処理工程(d)や固相重合工程(e)へ直接投入することもできる。溶融重縮合したポリエステルチップを結晶化設備や固相重合設備へ輸送する際や結晶化後または固相重合後のポリエステルチップを篩分工程、加熱処理工程や貯槽等へ輸送する際には、これらの輸送の大部分はプラグ輸送方式やバケット式コンベヤー輸送方式を採用し、また結晶化装置や固相重合反応器からのチップの抽出はスクリーフィーダーを使用するなどして、チップと工程の機器や輸送配管等との衝撃を出来るだけ抑えることができる装置を使用する。

【0086】後記する固相重合ポリエステルが融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度が280℃を越えるファインおよび/またはフィルム状物を含まないよう

にする方法としては、溶融重縮合ポリエステルの場合と同じ方法や設備を用いることができる。

【0087】このようにして得られた溶融重縮合ポリエステルは、結晶化工程(d)や固相重合工程(e)において、従来公知の方法によって処理する。まず結晶化または固相重合に供される前記の溶融重縮合ポリエステルは、不活性ガス下または減圧下、あるいは水蒸気または水蒸気含有不活性ガス雰囲気下において、100～210℃の温度で1～12時間加熱して結晶化される。次いで不活性ガス雰囲気下または減圧下に190～250℃の温度で1～40時間の固相重合を行う。ダイレクトブロー用に使われる極限粘度が1.0以上のポリエステルの場合には、固相重合時間は40時間を超える場合がある。固相重合後、必要に応じて減圧下または不活性ガス雰囲気下において、約150～50℃以下に冷却される。

【0088】結晶化または固相重合されたポリエステルは、輸送配管中を貯蔵用サイロやフレキシブルコンテナ等の輸送・保管用充填容器、成形工程などの後工程に輸送される。このようなチップの輸送を、前記の溶融重縮合ポリエステルチップと同様に、例えば空気を使用した強制的な低密度輸送方法で行うと、結晶化ポリエステルまたは固相重合ポリエステルのチップの表面には配管との衝突によって大きな衝撃力がかかり、この結果、溶融重縮合ポリエステルの場合と同じようにファインやフィルム状物が多量に発生する。このようなファインやフィルム状物は前記の溶融重縮合後のポリエステルの場合と同様にポリエステルの結晶化を促進させる効果を持っており、多量に存在する場合には得られた成形体の透明性が非常に悪くなる。また、このようなファインやフィルム状物等には、正常な融点より約10～20℃以上高い融点を持つものが含まれる。また、回転式の固相重合装置を用いて固相重合したり、あるいは固相重合ポリエステルチップに衝撃力やせん断力がかかる送り装置を用いたりする場合にも、正常な融点より約10～20℃以上高い融点のファインやフィルム状物が非常に多量に発生する。高融点になる理由は、前記のとおりである。

【0089】このような正常な融点より約10～20℃以上高い融点のファインやフィルム状物を含む固相重合ポリエステルを通常の成形条件で成形する場合は、溶融成形時にこのような高融点の結晶が完全に溶融せず、結晶核として残る。この結果、加熱時の結晶化速度が非常に早くなるため中空成形容器の口栓部の結晶化が過大となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらなくなり、口栓部のキャッピング不良となり内容物の漏れが生じるという問題が起こる。また中空成形用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となり、厚み斑が生じ、また結晶化速度が速いため得られた中空成形体の透明性が悪くなり、また透明性の変動も大となり問題となる。

21

【0090】したがって、結晶化工程(d)で結晶化処理されたポリエステルあるいは、固相重合工程(e)で固相重合処理されたポリエステルは、ファインおよび／またはフィルム状物を分離除去するためにファイン等除去工程(h)へ輸送され、前記のような後工程の前に、これらを出来るだけ多量に除去することが重要である。

【0091】すなわち、前記の結晶化工程(d)と固相重合工程(e)との間、固相重合工程(e)と固相重合工程(e)後に設置される後工程との間にファイン及び／またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(h)を追加して、後工程に供給される固相重合ポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のうち少なくともいずれか一つの含有量を500ppm以下にすることによって上記の問題点を解決しても良い。

【0092】また溶融重縮合ポリエステルを結晶化工程(d)や固相重合工程(e)に輸送する際にファイン等の発生が少ない装置を使用したり、また固相重合後に効率のよいファイン等除去装置を設置する場合には、固相重合装置に供給される溶融重縮合ポリエステルからファイン等を除去しておかなくても前記の問題が発生しないようにすることも可能である。

【0093】前記の固相重合ポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量は、好ましくは300ppm以下、より好ましくは100ppm以下、さらに好ましくは50ppm以下に低下させるのが望ましい。

【0094】また本発明に係るポリエステルがPENの場合は、固相重合ポリエステル中に含まれるファインおよび／またはフィルム状物の、融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度が280℃を超える場合には、前記の理由により得られた固相重合ポリエステルからの成形体の結晶化速度が早くなりすぎたり、またその変動が非常に大きくなり、得られた中空成形用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となり、厚み斑が生じ、また得られた中空成形体の透明性が悪くなり、また透明性の変動も大となり大きな問題となる場合がある。

【0095】したがって、本発明によって得られる主たる繰返し単位がエチレンナフタレートであるポリエステルの場合は、ファイン等除去工程によって処理されたポリエステル中に含まれるファインおよび／またはフィルム状物の、融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度が、280℃以下であることが望ましい。

【0096】ポリエステルの製造工程においては、チップ化工程(c)、結晶化工程(d)や固相重合工程(e)から篩分工程や気流分級工程等の各工程を経由してサイロ、成形機のホッパー、輸送用コンテナ等の容器に充填されるが、これらの工程間のポリエステルの輸送や乾燥には、一般に送風機等によってこれらの工程や設備近辺の空気を工程に採り入れて使用される。従来

22

は、このような空気は、これを未処理のまま使用するか、または、JIS B 9908(1991)で規定される形式3のような低性能フィルタユニットを装着した清浄機によって処理しただけで使用するのが一般的であった。しかし、このような工程で処理された空気を用いると、透明性が悪い成形体しか得られないという問題が生じる場合があった。

【0097】したがって、溶融重縮合工程(b)、チップ化工程(c)、結晶化工程(d)、固相重合工程(e)、後工程、ファイン等除去工程(h)のうち少なくとも一つの工程においてポリエステルと接触する気体として、粒径0.3~5μmの粒子が100000個／立方フィート以下、好ましくは100000個／立方フィート以下、さらに好ましくは10000個／立方フィート以下の系外より導入される気体を使用することが望ましい。

【0098】なお、気体中の粒径0.3μm未満の粒子に関しては、特に規定するものではないが、透明な成形体を与える樹脂を得るためには、少ない方が好ましい。粒径0.3μm未満の粒子数としては好ましくは1000000個／立方フィート以下、より好ましくは5000000個／立方フィート以下、さらに好ましくは20000000個／立方フィート以下である。

【0099】以下に、系外から導入する気体中の粒径0.3~5μmの粒子数を1000000個／立方フィート以下に制御する方法を例示するが、本発明はこれに限定するものではない。

【0100】系外から導入する気体中の粒径0.3~5μmの粒子数を1000000個／立方フィート以下にする方法としては、系外から導入する気体がポリエステルチップと接触するまでの工程中の少なくとも1ヶ所に前記の粒子を除去する清浄化装置を設置する。前記の気体がこれらの工程や設備近辺の空気の場合は、前記の空気採り入れ口から送風機によって導入した空気がポリエステルチップと接触するまでの工程中に、JIS B 9908(1991)で規定される形式1又は及び形式2のフィルタユニットを装着した気体清浄装置を設置し、前記の空気中の粒径0.3~5μmの粒子数を1000000個／立方フィート以下にすることが好まし。また、前記の空気採り入れ口にJIS B 9908(1991)で規定される形式3のフィルタユニットを装着した気体清浄装置を設置して、前記のフィルタユニットを装着した気体清浄装置と併用することによって前記のフィルタユニットの寿命を延ばすことが可能である。

【0101】気体中の粒子を除去するJIS B 9908(1991)で規定される形式1の超高性能のフィルタ(以下、HEPAフィルタと略称する)ユニットの素材としては、ガラス繊維からなる沓紙が挙げられ

る。

【0102】また、JIS B 9908(1991)で規定される形式2の高性能フィルタユニットの素材としては、ポリプロピレン繊維からなるフィルターやテフロン(R)フィルムとPET繊維布の積層体からのフィルター等が挙げられる。一般には、ポリプロピレン繊維製の静電フィルターが使用される。

【0103】また、JIS B 9908(1991)で規定される形式3の低性能フィルタユニットの素材としては、PETやポリプロピレンからなる不織布等が挙げられる。

【0104】なお粒径0.3~5 μ mの粒子数の下限値は10個/立方フィートであることが好ましく、この下限値以下にするには、莫大な設備投資が必要であり、また運転費用も非常に高くなり経済的な生産は困難である。

【0105】前記の低重合体製造工程(a)からフェイン等除去工程(h)を含む、本発明のポリエステルの製造工程において、低重合体製造工程(a)からチップ化工程(c)までと、結晶化工程(d)、固相重合工程(e)から後工程までとを分割して運転することができ、また前記の低重合体製造工程(a)から後工程を含む製造工程を連続的に運転することもできる。

【0106】本発明の製造方法によって得られるポリエステルの極限粘度は0.30~1.80デシリットル/グラム、好ましくは0.50~1.60デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.60~1.20デシリットル/グラムの範囲である。極限粘度が0.30デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。また、1.80デシリットル/グラムを越える場合は、成型機等による溶融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

【0107】また、本発明の製造方法によって得られるポリエステル中に共重合されたジエチレングリコール含有量は前記のポリエステルを構成するグリコール成分の0.5~5.0モル%、好ましくは1.0~4.5モル%、更に好ましくは1.5~4.0モル%である。ジエチレングリコール含有量が0.5モル%を超えないポリエステルを製造するためには、塩基性化合物を大量に添加せねばならず、この場合にはポリエステルの熱安定性が悪くなったり、また着色がひどくなったりする。またジエチレングリコール含有量が5.0モル%を超える場合は、アセトアルデヒド含有量が10ppm以上に多くなり、フレバー性で問題となる。

【0108】また、本発明の製造方法によって得られるポリエステルのアセトアルデヒド含有量は40ppm以下、好ましくは20ppm以下、更に好ましくは10ppm以下であることが望ましい。40ppmを超える場

合は、フレバー性で問題となる。また1ppm以下にするには固相重合に長時間かかり、経済性の点などから実用的でない。

【0109】本発明に係るポリエステルの好ましい例としては、エチレンナフタレート単位を99.5~95.0モル%含み、共重合されたジエチレングリコール含有量が0.5~5.0モル%のポリエチレンナフタレート(PEN)である。またポリエステルのその他の例としては、エチレンナフタレート単位を99.0~85.0モル%含み、グリコール成分中の共重合されたジエチレングリコール含有量が0.5~5.0モル%で、かつジカルボン酸成分中の共重合されたテレフタル酸含有量が0.5~10モル%のポリエチレンナフタレート-テレフタル酸共重合体、エチレンナフタレート単位を99.0~85.0モル%含み、グリコール成分中の共重合されたジエチレングリコール含有量が0.5~5.0モル%で、かつジカルボン酸成分中の共重合されたエチレン-イソタレート単位の含有量が0.5~10モル%のポリエチレンナフタレート-イソタレート共重合体、エチレンナフタレート単位を99.0~85.0モル%含み、グリコール成分中の共重合されたジエチレングリコール含有量が0.5~5.0モル%で、かつグリコール成分中の共重合されたシクロヘキサジメタノール含有量が0.5~10モル%のポリエチレンナフタレート-シクロヘキサジメタノール共重合体、エチレンナフタレート単位を99.0~85.0モル%含み、グリコール成分中の共重合されたジエチレングリコール含有量が0.5~5.0モル%で、かつグリコール成分中の共重合されたネオペンチルグリコール含有量が0.5~10モル%のポリエチレンナフタレート共重合体等が挙げられる。

【0110】本発明の製造方法で得られたポリエステルは、環状三量体などのオリゴマー類が成形時に金型内面や金型のガスの排気口、排気管等に付着することによる金型汚れ等をより一層防止するために、溶融重合または固相重合の後に水との接触処理を行うことができる。

【0111】このような水との接触処理の効果は、下記の方法によってポリエステルを窒素雰囲気下で290℃で60分間溶融させた後の環状三量体増加量(Δ CT量)によって判定し、環状三量体増加量(Δ CT量)は0.30重量%以下、好ましくは0.20重量%以下、さらに好ましくは0.10重量%以下が望ましい。

【0112】前記のポリエステルチップを水や水蒸気または水蒸気含有気体と接触処理する方法を次に述べる。熱水処理方法としては、水中に浸ける方法やシャワーでチップ上に水をかける方法等が挙げられる。処理時間としては5分~2日間、好ましくは10分~1日間、さらに好ましくは30分~10時間で、水の温度としては20~180℃、好ましくは40~150℃、さらに好ましくは50~120℃である。

【0113】またポリエステルチップと水蒸気または水蒸気含有ガスとを接触させて処理する場合は、50～150℃、好ましくは50～110℃の温度の水蒸気または水蒸気含有ガスあるいは水蒸気含有空気を好ましくは粒状ポリエチレンナフタレート1kg当り、水蒸気として0.5g以上の量で供給させるか、または存在させて粒状ポリエチレンナフタレートと水蒸気とを接触させる。この、ポリエステルのチップと水蒸気との接触は、通常10分間～2日間、好ましくは20分間～10時間行われる。

【0114】また、本発明の製造方法で得られたポリエステルを中空成形体用途に使用する場合には、その用途によってその口栓部を加熱結晶化処理するが、成形条件の変動や加熱条件の変動によって結晶化のコントロールが難しい場合が時々あり、このような時には不良品が大量に発生する。このような問題を解決するために、本発明の製造方法によって得られたポリエステルにポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種の樹脂を配合させることが望ましい。前記のポリオレフィン樹脂等の配合割合は、0.1ppb～1000ppm、好ましくは0.3ppb～100ppm、より好ましくは0.5ppb～1ppm、さらに好ましくは0.5ppb～45ppbである。

【0115】配合量が0.1ppb未満の場合は、結晶化速度が非常におそくなり、中空成形体の口栓部の結晶化が不十分となるため、サイクルタイムを短くすると口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良となったり、また、耐熱性中空成形体を成形する延伸熱固定金型の汚れが激しく、透明な中空成形体を得ようとするとき頻りに金型掃除をしなければならない。また1000ppmを超える場合は、結晶化速度が早くなり、中空成形体の口栓部の結晶化が過大となり、このため口栓部の収縮収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良となり内容物の漏れが生じたり、また中空成形体用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となる。また、シート状物の場合、1000ppmを越えると透明性が非常に悪くなり、また延伸性もわるくなって正常な延伸が不可能で、厚み斑の大きな、透明性の悪い延伸フィルムしか得られない。また、前記のポリオレフィン樹脂等を単独使用する場合は、加熱金型汚れ防止には殆ど効果がないが、特定量のファインとの共存によって金型汚れに非常に効果があることが分かっている。

【0116】本発明のポリエステルの製造方法において、ポリエステルに配合されるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、または α -オレフィン系樹脂が挙げられる。本発明のポリエステルの製造方法において、ポリエステルに配合されるポリエチレン系樹脂としては、例えば、エチレンの単

独重合体、エチレンと、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数2～20程度の他の α -オレフィンや、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン等のビニル化合物との共重合体等が挙げられる。具体的には、例えば、低・中・高密度ポリエチレン等（分岐状又は直鎖状）のエチレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-4-メチルペンテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-オクテン-1共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等のエチレン系樹脂が挙げられる。

【0117】また本発明のポリエステルの製造方法において、ポリエステルに配合されるポリプロピレン系樹脂としては、例えば、プロピレンの単独重合体、プロピレンと、エチレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数2～20程度の他の α -オレフィンや、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン等のビニル化合物との共重合体等が挙げられる。具体的には、例えば、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1共重合体等のプロピレン系樹脂が挙げられる。

【0118】また本発明のポリエステルの製造方法において、ポリエステルに配合される α -オレフィン系樹脂としては、4-メチルペンテン-1等の炭素数2～8程度の α -オレフィンの単独重合体、それらの α -オレフィンと、エチレン、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数2～20程度の他の α -オレフィンとの共重合体等が挙げられる。具体的には、例えば、ブテン-1単独重合体、4-メチルペンテン-1単独重合体、ブテン-1-エチレン共重合体、ブテン-1-プロピレン共重合体等のブテン-1系樹脂や4-メチルペンテン-1とC₂～C₁₈の α -オレフィンとの共重合体、等が挙げられる。

【0119】また、本発明のポリエステルの製造方法において、ポリエステルに配合されるポリアミド樹脂としては、例えば、ブチロラクタム、 δ -バレロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、エナントラクタム、 ω -ラウロラクタム等のラクタムの重合体、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸の重合体、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ド

デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、
2, 2, 4-又は2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレ
ンジアミン等の脂肪族ジアミン、1, 3-又は1, 4-
ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(p-アミ
ノシクロヘキシルメタン)等の脂環式ジアミン、m-又
はp-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン等のジア
ミン単位と、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セ
バシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサジカ
ルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソ
フタル酸等の芳香族ジカルボン酸等のジカルボン酸単位
との重縮合体、及びこれらの共重合体等が挙げられ、具
体的には、例えば、ナイロン4、ナイロン6、ナイロン
7、ナイロン8、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン
12、ナイロン66、ナイロン69、ナイロン610、
ナイロン611、ナイロン612、ナイロン6T、ナイ
ロン6I、ナイロンMXD6、ナイロン6/66、ナイ
ロン6/610、ナイロン6/12、ナイロン6/6
T、ナイロン6I/6T等が挙げられる。

【0120】また、本発明のポリエステルの製造方法に
おいて、ポリエステルに配合されるポリアセタール樹脂
としては、例えばポリアセタール単独重合体や共重合体
が挙げられる。ポリアセタール単独重合体としては、さ
せる方法としては、前ASTM-D792の測定法により測
定した密度が1.40~1.42 g/cm³、AST
MD-1238の測定法により、190℃、荷重21
60gで測定したメルトフロー比(MFR)が0.5~
50 g/10分の範囲のポリアセタールが好ましい。

【0121】また、ポリアセタール共重合体としては、
ASTM-D792の測定法により測定した密度が1.
38~1.43 g/cm³、ASTMD-1238の測
定法により、190℃、荷重2160gで測定したメ
ルトフロー比(MFR)が0.4~50 g/10分の範囲
のポリアセタール共重合体が好ましい。これらの共重合
成分としては、エチレンオキサイドや環状エーテルが挙
げられる。

【0122】また、前記のポリオレフィン樹脂等の熱可
塑性樹脂をポリエステルに配合記ポリエステルに前記熱
可塑性樹脂を、その含有量が前記範囲となるように直接
に添加し熔融混練する方法、または、マスターバッチと
して添加し熔融混練する方法等の慣用の方法によるほ
か、前記の熱可塑性樹脂を、前記ポリエステルの製造段
階、例えば、熔融重縮合時、熔融重縮合直後、結晶化直
後、固相重合時、固相重合直後等のいずれかの段階、ま
たは、製造段階を終えてから成形段階に到るまでの間
等、で粉粒体として直接に添加するか、或いは、ポリエ
ステルチップの流動条件下に前記の熱可塑性樹脂製の部
材に接触させる等の方法で混入させた後、熔融混練する
方法等によることもできる。

【0123】ここで、ポリエステルチップ状体を流動条
件下に前記の熱可塑性樹脂製の部材に接触させる方法と

しては、前記の熱可塑性樹脂製の部材が存在する空間内
で、ポリエステルチップを前記部材に衝突接触させるこ
とが好ましく、具体的には、例えば、ポリエステルの溶
融重縮合直後、結晶化直後、固相重合直後等の製造工程
時、また、ポリエステルチップの製品としての輸送段階
等での輸送容器充填・排出時、また、ポリエステルチッ
プの成形段階での成形機投入時、等における気力輸送配
管、重力輸送配管、サイロ、マグネットキャッチャーの
マグネット部等の一部を前記の熱可塑性樹脂製とする
か、または、前記の熱可塑性樹脂をライニングすると
か、或いは前記移送経路内に棒状又は網状体等の前記の
熱可塑性樹脂製部材を設置する等して、ポリエステルチ
ップを移送する方法が挙げられる。ポリエステルチップ
の前記部材との接触時間は、通常、0.01秒~数分程
度の極短時間であるが、ポリエステルに前記の熱可塑性
樹脂を微量混入させることができる。

【0124】また、本発明においては、適切な結晶化速
度を持ち、結晶化速度変動が少ない成形体を与えるポリ
エステルを製造するために、ポリエステルを前記の熱可
塑性樹脂からなる部材と接触処理させる前に、ポリエス
テルをファインやフィルム状物を除去する篩分工程や空
気流によるファイン等除去工程で処理することによっ
て、ポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有
量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合
計含有量のいずれかの含有量を500ppm以下に低下
させることが望ましい。

【0125】また一方、前記の熱可塑性樹脂からなる部
材とポリエステルを接触処理させる場合、前記の熱可塑
性樹脂はポリエステルチップの表面に付着した状態で存
在しているのが望ましいが、ポリエステルチップが前記
部材へ衝突する際の衝撃力や接触する際の圧着力等の大
きさによって、あるいは前記の熱可塑性樹脂部材の耐衝
撃性や耐剥離性等の性質によって、前記の熱可塑性樹脂
部材がポリエステルチップに付着しない状態で、すなわ
ちポリエステルチップとは独立した状態で、前記の接触
処理されたポリエステルチップと混合された状態になっ
ているものもある。このような混合状態のポリエステル
から得られた成形体は、その結晶化速度が非常に早くな
りすぎたり、またその速度の変動が非常に大きくなる。
中空成形体用予備成形体の場合には、これの白化や透明
性の斑がひどく、正常な延伸が不可能で、厚み斑が大き
い、透明性の悪い中空成形体しか得られない。また通常
は微細な細粒として存在するが、時には平均粒径が約
0.5~数mmの大きさの粒状体や塊状体の形態でポリ
エステルチップと独立した状態で前記の接触処理された
ポリエステル中に混在する場合もある。このような場合
には、前記の熱可塑性樹脂は得られた成形体中で異物と
なり、その結果、得られた成形体には、厚み斑、空孔、
白化等の欠点が非常に多くなる。したがって、ポリエス
テルチップと独立して存在している前記の熱可塑性樹脂

の細粒状体、粒状体や塊状体を成形前に除去しておくことが望ましい。

【0126】前記の熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理されたポリエステルから前記の熱可塑性樹脂の細粒状体、粒状体や塊状体を分離除去する方法としては下記のような方法が挙げられる。すなわち、溶融重縮合ポリエステルまたは固相重合ポリエステルの前記の熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理させたあと、振動篩工程及び空気流による気流分級工程等で処理する方法、あるいはイオン交換水による水洗工程で処理する方法、あるいは浮遊選別処理する方法等によって処理することによって、これらの細粒状、粒状及び塊状の前記の熱可塑性樹脂を除去する。このような前記の熱可塑性樹脂の細粒状体、粒状体や塊状体を分離除去する方法は、後記のポリエステルのファインやフィルム状物を除去する方法としても有効である。

【0127】本発明の製造方法によって得られるポリエステルに飽和脂肪酸モノアミド、不飽和脂肪酸モノアミド、飽和脂肪酸ビスアミド、不飽和脂肪酸ビスアミド等を同時に併用することも可能である。飽和脂肪酸モノアミドの例としては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド等が挙げられる。不飽和脂肪酸モノアミドの例としては、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドリシノール酸アミド等が挙げられる。飽和脂肪酸ビスアミドの例としては、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスベヘン酸アミド等が挙げられる。また、不飽和脂肪酸ビスアミドの例としては、エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド等が挙げられる。好ましいアミド系化合物は、飽和脂肪酸ビスアミド、不飽和脂肪酸ビスアミド等である。このようなアミド化合物の配合量は、 $10\text{ppb} \sim 1 \times 10^5\text{ppm}$ の範囲である。

【0128】また本発明の製造方法によって得られるポリエステルに炭素数8～33の脂肪族モノカルボン酸の金属塩化合物、例えばナフテン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、モンタン酸、メリシン酸、オレイン酸、リノール酸等の飽和及び不飽和脂肪酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、及びコバルト塩等を同時に併用することも可能である。これらの化合物の配合量は、 $10\text{ppb} \sim 300\text{ppm}$ の範囲である。

【0129】本発明の製造方法によって得られるポリエステルは、中空成形体、トレイ、二軸延伸フィルム等の包装材、金属缶被覆用フィルム等として好ましく用いることができる。また、本発明製造方法によって得られる

ポリエステルは、多層成形体や多層フィルム等の一構成層としても用いることができる。

【0130】本発明の製造方法によって得られるポリエステルは、一般的に用いられる溶融成形法を用いてフィルム、シート、容器、その他の包装材料を成形することができる。また、このようなポリエステルを少なくとも一軸方向に延伸することにより機械的強度を改善することが可能である。以下には、代表的な例として、PENについて説明する。

【0131】本発明の製造方法によって得られるPENからなる延伸フィルムは、射出成形もしくは押出成形して得られたシート状物を、通常ポリエチレンテレフタレート（PET）の延伸に用いられる一軸延伸、逐次二軸延伸、同時二軸延伸のうちの任意の延伸方法を用いて成形される。また圧空成形、真空成形によりカップ状やトレイ状に成形することもできる。

【0132】延伸フィルムを製造するに当たっては、延伸温度は通常は $120 \sim 180^\circ\text{C}$ である。延伸は一軸でも二軸でもよいが、好ましくはフィルム実用物性の点から二軸延伸である。延伸倍率は一軸の場合であれば通常 $1.1 \sim 1.5$ 倍、好ましくは $1.5 \sim 1.2$ 倍の範囲で行い、二軸延伸であれば縦方向および横方向ともそれぞれ通常 $1.1 \sim 1.0$ 倍、好ましくは $1.5 \sim 8$ 倍の範囲で行えばよい。また、縦方向倍率／横方向倍率は通常 $0.5 \sim 2$ 、好ましくは $0.7 \sim 1.5$ である。得られた延伸フィルムは、さらに熱固定して、耐熱性、機械的強度を改善することもできる。熱固定は通常緊張下、 $80^\circ\text{C} \sim 250$ 、好ましくは $120 \sim 240^\circ\text{C}$ で、通常数秒～数時間、好ましくは数十秒～数分間行われる。

【0133】中空成形体を製造するにあたっては、本発明の製造方法によって得られるPENから成形したブリフォームを延伸ブロー成形してなるもので、従来ポリエチレンテレフタレートのブロー成形で用いられている装置を用いることができる。具体的には例えば、射出成形または押出成形で一旦ブリフォームを成形し、そのままあるいは口栓部、底部を加工後、それを再加熱し、ホットバリソン法あるいはコールドバリソン法などの二軸延伸ブロー成形法が適用される。この場合の成形温度、具体的には成形機のシリンダー各部およびノズルの温度は通常 $260 \sim 330^\circ\text{C}$ の範囲である。延伸温度は通常 $120 \sim 180^\circ\text{C}$ 、好ましくは $130 \sim 160^\circ\text{C}$ で、延伸倍率は通常縦方向に $1.5 \sim 4.5$ 倍、円周方向に $2 \sim 8$ 倍の範囲で行えばよい。得られた中空成形体は、そのまま使用しても果汁飲料、ウーロン茶などのように $80 \sim 90^\circ\text{C}$ の熱充填を必要とする飲料用容器としても使用可能であるが、さらにブロー金型内で熱固定処理を行い、耐熱性を付与して使用しても良い。熱固定は通常、圧空などによる緊張下、 $80 \sim 220^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 180^\circ\text{C}$ で、数秒～数時間、好ましくは数秒～数分間行われる。

【0134】また、口栓部に耐熱性を付与するために、射出成形または押出成形により得られたプリフォームの口栓部を遠赤外線や近赤外線ヒータ設置オーブン内で結晶化させたり、あるいはボトル成形後に口栓部を前記のヒータで結晶化させても良い。本発明の製造方法によって得られるポリエステルには、必要に応じて他の添加剤、例えば、公知の紫外線吸収剤、酸化防止剤、酸素吸収剤、酸素捕獲剤、外部より添加する滑剤や反応中に内部析出させた滑剤、離型剤、核剤、安定剤、帯電防止剤、顔料などの各種の添加剤を配合してもよい。また、本発明の製造方法によって得られるポリエステルをフィルム用途に使用する場合には、滑り性、巻き性、耐ブロッキング性などのハンドリング性を改善するために、ポリエステル組成物中に炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム等の無機粒子、蔴酸カルシウムやカルシウム、バリウム、亜鉛、マンガン、マグネシウム等のテレフタル酸塩等の有機塩粒子やジビニルベンゼン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸のビニル系モノマーの単独または共重合体等の架橋高分子粒子などの不活性粒子を含有させることが出来る。

【0135】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。なお、本発明における、主な特性値の測定法を以下に説明する。

【0136】(1) ポリエステルの極限粘度 (IV) バラクロロフェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン (1:3重量比) 混合溶媒中30℃での溶液粘度から求めた。

【0137】(2) ジエチレングリコール含有量 (以下「DEG含有量」という) メタノールにより分解し、ガスクロマトグラフィーによりDEG含有量を定量し、全グリコール成分に対する割合 (モル%) で表した。

【0138】(3) アセトアルデヒド含有量 (以下「A含有量」という)

試料/蒸留水=1g/2mlを窒素置換したガラスアンブルに入れて上部を溶封し、160℃で2時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィーで測定し濃度をppmで表示した。

【0139】(4) ポリエステルの環状3量体の含有量 (CT含有量)

試料をヘキサフルオロイソプロパノール/クロロフォルム混合液に溶解し、さらにクロロフォルムを加えて希釈する。これにメタノールを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミドで定容とし、液体クロマトグラフ法よりエチレンテ

レフタレート単位から構成される環状3量体を定量した。

【0140】(5) ファインの含有量およびフィルム状物含有量の測定

樹脂約0.5kgを、JIS-Z8801による呼び寸法5.6mmの金網をはった篩(A)と呼び寸法1.7mmの金網をはった篩(直径20cm)(B)を2段に組み合わせた篩の上に乗せ、テラオカ社製揺動型篩い振とう機SNF-7で1800rpmで1分間篩った。この操作を繰り返して、樹脂を合計20kg篩った。前記の篩(A)上にフィルム状物とは別に、2個以上のチップがお互いに融着したものや正常な形状より大きなサイズに切断されたチップ状物が捕捉されている場合は、これらを除いた残りのフィルム状物および篩(B)の下にふるい落とされたファインは、別々にイオン交換水で洗浄し岩城硝子社製G1ガラスフィルターで濾過して集めた。これらをガラスフィルターごと乾燥器内で100℃で2時間乾燥後、冷却して秤量した。再度、イオン交換水で洗浄、乾燥の同一操作を繰り返して、恒量になったことを確認し、この重量からガラスフィルターの重量を引き、ファイン重量およびフィルム状物の重量を求めた。ファイン含有量あるいはフィルム状物含有量は、ファイン重量またはフィルム状物重量/篩いにかけた全樹脂重量、である。これらの値より合計含有量を求める。

【0141】(6) ファインの融解ピーク温度の測定 セイコー電子工業(株)製の示差走査熱量計(DSC)、RDC-220を用いて測定。(5)において、20kgのポリエステルから集めたファインを25℃で3日間減圧下に乾燥し、これから一回の測定に試料4mgを使用して昇温速度20℃/分でDSC測定を行い、融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度を求める。測定は最大10ヶの試料について実施し、最も高温側の融解ピーク温度の平均値を求める。

【0142】(7) ヘイズ(霞度%)

下記(10)の成形体(肉厚5mm)および(11)の中空成形体の胴部(肉厚約0.45mm)より試料を切り取り、日本電色(株)製ヘイズメーターで測定。

【0143】(8) 中空成形体の異物

下記(11)の中空成形体3本を目視で観察し、平均値を求め、下記のように評価した。

◎: 異物が存在しない

○: 異物の量が非常に少ない(中空成形体1本あたり0.5mm以下の大きさの異物が3個以下)

△: 中空成形体1本あたり0.5mm以上の大きさの異物が5~10個

×: 非常にたくさん存在する(中空成形体1本あたり0.5mm以上の大きさの異物が10個以上)

【0144】(9) 段付成形板の成形

乾燥したポリエステルを名機製作所製M-150C(DM)射出成型機により、シリンダー温度300℃におい

て、40℃に冷却した段付平板金型を用い成形する。得られた段付成形板は、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11mmの厚みの約3cm×約5cm角のプレートを階段状に備えたもので、1個の重量は約146gである。また5mm厚みのプレートはヘイズ（霞度％）測定に使用する。

【0145】（10）中空成形体の成形

ポリエステルを窒素を用いた乾燥機で乾燥し、名機製作所製M-150C（DM）射出成型機により樹脂温度300℃で、金型温度40℃で重さ57gのプリフォームを成形した。このプリフォームをコーポプラスト社製LB-01延伸ブロー成型機を用いて二軸延伸ブロー成形し、引き続き約160℃に設定した金型内で7秒間熱固化し、1500ccの中空成形体を得た。

【0146】（11）プリフォーム口栓部の加熱による密度上昇

プリフォーム口栓部を180℃に保ったシリコンオイルバスに浸け漬し天面から試料を採取し密度を測定した。

【0147】（12）ポリエステルチップの平均密度、プリフォーム口栓部密度

硝酸カルシウム／水混合溶液の密度勾配管で30℃で測定した。

【0148】（13）ポリエステルチップ付着水分量
カールフィッシャー水分測定法により、水分気化装置の温度を230℃とし、測定時間を9分間として測定した。

【0149】（14）中空成形体からの内容物の漏れ評価

上記（9）で成形した中空成形体に95℃の温湯を充填し、キャッピング機によりキャッピングをしたあと容器を倒し放置後、内容物の漏洩を調べた。また、キャッピング後の口栓部の変形状態及び、容量変化、形状変化も調べた。

【0150】（15）官能試験

前記（10）で成形した二軸延伸ブロー中空成形体に80℃の蒸留水を入れ密栓後30分保持し、室温へ冷却し室温で1ヶ月間放置し、開栓後風味、臭い等の試験を行った。比較用のブランクとして、蒸留水を使用。官能試験は10人のパネラーにより次の基準により実施し、平均値で比較した。

（評価基準）

0：異味、臭いを感じない

1：ブランクとの差をわずかに感じる

2：ブランクとの差を感じる

3：ブランクとのかなりの差を感じる

4：ブランクとの非常に大きな差を感じる

【0151】（16）チップ化工程に導入される導入水中のナトリウム含有量、カルシウム含有量、マグネシウム含有量および珪素含有量

導入水を採取し、岩城硝子社製1G1ガラスフィルター

で濾過後、濾液を島津製作所製誘導結合プラズマ発光分析装置で測定。

【0152】（17）チップ化工程に導入される導入水の化学的酸素要求量（COD）（mg/l）

前記の（16）で使用したガラスフィルターで濾過した導入水をJIS-K0101の方法に準じて測定する。

【0153】（18）チップ化工程に導入される導入水中の粒子径および粒子数測定

光遮光式の粒子測定器パシフィックサイエンティフィックカンパニー社製HIAC/ROYCO. カウンター4100型、サンプラー3000型を用いて測定した。

【0154】（19）ポリエステルと接触する気体中の粒子数の測定

気体を強制的に送るための送風機等によって送られ、気体清浄装置を通過した気体をポリエステルと接触する前に気体本流と分岐して粒子測定器に導入して測定する。5回測定を繰返し、平均値を求め、気体1立方フィート当たりの個数を計算する。粒子測定器としては、リオン株式会社製の光散乱式粒子測定器、KC-01Bを用いた。

【0155】（実施例1）ナフタレンジカルボン酸ジメチル（NDC）とエチレングリコール（EG）とのスラリーを精留塔及び攪拌装置を備えた第1エステル交換反応容器に仕込み、酢酸マンガン化合物を添加して、常圧下で260℃まで徐々に昇温しながら、留出するメタノールを系外に排出しながらエステル交換反応を行った。エステル交換反応により得られたオリゴマーを重縮合反応器に送り重縮合触媒として、三酸化アンチモン、酢酸コバルト及び安定剤としてトリメチルフォスフェート（TMPA）及びDEG生成抑制剤としてトリエチルアミンを添加し、減圧にしながら昇温し、重縮合させた。

【0156】工業用水（河川伏流水由来）を凝集沈殿装置、フィルター濾過装置、活性炭吸着装置およびイオン交換装置で処理した、粒径1～25μmの粒子が約510個/10ml、ナトリウム含有量が0.05ppm、マグネシウム含有量が0.02ppm、カルシウム含有量が0.03ppm、珪素含有量が0.10ppm、CODが0.7mg/lの導入水をチップ化工程の冷却水貯蔵タンクに導入する。連続的にストランド状に押出した熔融重縮合PETを前記のタンクからの35℃の冷却水で冷却しながらチップ化した後、チップ化工程からの排水を濾材が紙製の30μmの連続式フィルターであるファイン除去装置およびエチレングリコール等を吸着処理させる活性炭吸着塔で処理後、前記の冷却水貯蔵タンクにはほぼ全量に戻して前記の導入水と混合する。この冷却水を連続的に循環させながら不足分を系外から補給して冷却水として使用する。また、冷却水の水量Vは約2800cm³/sec、冷却される熔融重縮合ポリエステルの表面積Sは約3300cm²/secであり、比（V/S）は約0.85、PENの冷却時間（t）は

8秒であった。極限粘度が0.58の熔融重縮合PENを振動式篩分工程および気流分級工程に輸送し、ファインおよびフィルム状物を除去することにより、ファイン含有量を約25ppm以下とした。

【0157】この樹脂をオーバーホールし、清浄化した連続式結晶化装置及び連続固相重合装置へ投入した。水分率が1500ppmの熔融重縮合ポリマーを窒素雰囲気下、約160℃で一次結晶化し、さらに約190℃で二次結晶化を行い、窒素雰囲気下で約230℃まで昇温し流動式固相重合反応器中で、減圧下で固相重合した。固相重合後、篩分工程およびファイン除去工程で連続的に処理し、ファインを除去し、保管用の容器に充填した。得られた固相重合PENの極限粘度は0.75dl/g、AA含有量が3.1ppm、密度が1.355g/cm³、含有オリゴマー量が0.32重量%、含有ファイン量が31ppmであった。

【0158】なお、製造工程における熔融重縮合PENチップの輸送は全てプラグ式輸送方式を用いた。また、熔融重縮合PENチップを結晶化工程及び固相重合工程へ送る空気、固相重合PENチップを保管用容器に充填するまでにチップと接触する空気として、JIS B 9908(1991)の形式3のPET不織布製フィルタユニットを装着した空気清浄機及びJIS B 9908(1991)の形式1の粒子捕集率99%以上のHEPAフィルタユニットを装着した空気清浄機で濾過した空気(粒径0.3~5μmの粒子数は約550個/立方フィート)を使用した。

【0159】このPENについて成形板及び二軸延伸成形ボトルによる評価を実施した。成形板のヘイズは2.1%であった。ボトル口栓部の密度は1.3283g/cm³と問題のない値であり、中空成形体の異物は、「◎(異物が存在しない)」であり、問題なかった。また、内容物の漏れ試験でも問題はなく、口栓部及びボトル形状の変形もなかった。また得られたボトルの胴部ヘイズは1.0%と良好であった。ボトルのAA含有量は25.1ppm、官能試験結果は0.6と問題のない値であった。

【0160】(実施例2)実施例1と同様にして極限粘度が0.62dl/gの熔融重縮合PENを得た後、実施例1と同様の操作で極限粘度が0.80dl/g、AA含有量が2.0ppm、オリゴマー量が0.28重量%、ファイン含有量が46ppmの固相重合PENを得た。この樹脂を実施例1と同様にして射出成形板、及びボトルを作製し表1記載の結果を得た。成形板のHAZEは2.1%であり、また中ボトル口栓部の密度は1.3286g/cm³中空成形体の異物は、「◎(異物が存在しない)」であり、問題なかった。また、内容物の漏れ試験においても口栓部及び容器形状の変形、容量の変化についても問題がなかった。

【0161】(実施例3)実施例1と同様にして熔融重

合PENを得た後、オーバーホールし、清浄化した回転式固相重合装置へ投入した。減圧下で、約160℃で一次結晶化し、さらに約190℃で二次結晶化を行い、減圧下で約240℃まで昇温し回転式固相重合反応器中で、減圧下で固相重合した。固相重合後に篩分工程およびファイン除去工程で連続的に処理し、ファインを除去し、保管用の容器に充填した。得られた固相重合PENチップを実施例1と同様に、射出成形品及びボトルを成形した。得られた成形板のヘイズは3.2%であった。ボトル口栓部の密度は1.3286g/cm³と問題のない値であり、中空成形体の異物は、「◎(異物が存在しない)」であり、問題なかった。また、内容物の漏れ試験でも、口栓部及び形状の変形も無く、容量変化も問題なかった。また、得られたボトルの胴部ヘイズは0.9%と良好であった。ボトルのAA含有量は28.1ppm、官能試験結果は0.9と問題のない値であった。

【0162】(実施例4)実施例1と同様にして、極限粘度が0.75dl/gの熔融重縮合PENを得た後、実施例3と同様にして結晶化・固相重合処理、及びファイン除去を行い、極限粘度が0.75dl/g、AA含有量が2.8ppm、オリゴマー含有量が0.30重量%、ファイン含有量72ppmの固相重合PENを得た。実施例1と同様にして、射出成形品及びボトルを作製し、表1に記載の結果を得た。得られた成形板のヘイズは4.2%であった。またボトル口栓部の密度は1.3281g/cm³と問題のない値であり、中空成形体の異物は、「◎(異物が存在しない)」であり、問題なかった。また、内容物の漏れ試験でも、口栓部及び形状の変形も無く、容量変化も問題なかった。また、得られたボトルの胴部ヘイズは1.5%と良好であった。ボトルのAA含有量は22.3ppm、官能試験結果は0.8と問題のない値であった。

【0163】(比較例1)実施例1と同一条件でエステル化及び熔融重縮合を行い、実施例1と同一の工業用水をイオン交換装置で処理した導入水をチップ化時の冷却水として使用し、また冷却に使用した水を実施例1と同様の処理をして循環使用して熔融重縮合PETを得た。この熔融重縮合PETをファイン等除去処理をせずに、オーバーホールおよび清浄化した連続固相重合装置へ投入して実施例1と同様にして固相重合し、得られたPETをファイン等除去処理を行わずに成形に供した。なお、製造工程における熔融重縮合PETや固相重合PETの輸送は低密度輸送方法によった。

【0164】チップ化時の冷却水として導入した導入水中に含まれる粒径1~25μmの粒子は約598300個/10ml、ナトリウム含有量が0.10ppm、マグネシウム含有量が0.08ppm、カルシウム含有量が0.09ppm、珪素含有量が0.25ppm、CODが3.9mg/lであった。また、冷却水の温度は5℃で、水量Vは約8800cm³/sec、冷却される

熔融重縮合ポリエステルは約3300cm²/secであり、比(V/S)は約2.7、PETの冷却時間は200秒であった。連続生産開始から3ヶ月目に得られたPETを評価した。熔融重縮合PENの極限粘度は0.55デシリットル/グラムであった。得られたPENの極限粘度は0.74デシリットル/グラム、アセトアルデヒド含有量は3.3ppm、環状3量体の含有量は0.33重量%、密度は1.379g/cm³、ファイン等の含有量は約2200ppmであった。またファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度は275℃であった。また、ファイン中には黄色～褐色等をした異物がかなりの量存在した。

【0165】これらのPENについて成形板及び二軸延伸成形ボトルによる評価を実施した。成形板のヘイズは16.3%であった。またボトルの口栓部の密度は1.321g/cm³であったが、中空成形体の異物は、「△(5～10個混入する)」で、商品価値のないものであった。得られたボトルの胴部ヘイズは8.3%と非常に悪く問題である。また、内容物の漏れ試験では、内容物の漏れ、及び形状の変化が認められた。ボトルのAA含有量は26.3ppmであったが、官能試験結果は3.3と悪く問題である。

【0166】(比較例2)比較例1と同様ににして、極限粘度が0.80dl/g、AA含有量が2.0ppm、オリゴマー含有量が0.29重量%、ファイン含有*

*量が1800ppmの固相重合PENを得た。但し、固相重合装置は、流動式固相重合反応機の代わりに、実施例3と同様の回転式固相重合反応機を用い減圧下で固相重合処理を行った。得られた固相重合PENについて実施例1と同様にして、射出成形板及び二軸延伸ボトルを作製し、表1記載の結果を得た。得られた成形板のヘイズは14.3%と悪く、中空成形体の異物は、「×(非常にたくさん存在する)」で、商品価値のないものであった。得られたボトルの胴部ヘイズは10.9%と非常に悪く問題である。また、内容物の漏れ試験では、内容物の漏れ及び形状の変化が認められた。ボトルのAA含有量は26.3ppmであったが、官能試験結果は3.1と悪く問題である。

【0167】(比較例3)比較例3と同様にして、表1記載の結果を得た。得られた成形板のヘイズは17.3%と悪く、中空成形体の異物は、「×(非常にたくさん存在する)」で、商品価値のないものであった。得られたボトルの胴部ヘイズは9.7%と非常に悪く問題である。また、内容物の漏れ試験では、内容物の漏れ及び形状の変化が認められた。ボトルのAA含有量は26.3ppmであったが、官能試験結果は2.9と悪く問題である。

【0168】

【表1】

	項目	単位	実 施 例				比 較 例		
			1	2	3	4	1	2	3
製造条件	冷却水温	℃	35	60	60	80	5	10	20
	冷却時間(t)	sec	8	25	25	30	200	300	50
	冷却水COD	mg/l	0.7	1.9	0.5	0.5	3.9	4.2	3.8
	冷却水量(V)	cm ³ /sec	2800	2800	2800	3600	8800	4200	2800
	ポリエステル表面積(S)	cm ² /sec	3300	3300	3300	3300	3300	3300	3300
	式(3) (VS)		0.85	0.85	0.85	1.09	0.85	1.27	0.85
	フリン・フラスコ除去の有無		有	有	有	有	無	無	無
	双子チップの存在有無		無	無	無	無	無	無	無
	IV(熔融重合ポリマー)	dl/g	0.58	0.62	0.55	0.75	0.55	0.60	0.65
	空気含有粒子数	個/cm ³	550	550	550	550	550	550	550
樹脂特性	IV(固相重合ポリマー)	dl/g	0.75	0.80	0.90	0.75	0.74	0.80	0.75
	AA含有量	ppm	3.1	2.0	2.1	2.8	3.3	2.0	4.2
	オリゴマー含有量	%	0.32	0.28	0.25	0.30	0.33	0.29	0.38
	固相重合後ファイン含有量	ppm	31	46	58	72	2200	1800	1300
成形品特性	成形板ヘイズ	%	2.1	1.2	3.2	4.2	16.3	14.3	17.3
	ボトルヘイズ	%	1.0	0.8	0.9	1.5	8.3	10.9	9.7
	ボトルAA含有量	ppm	25.1	26.1	28.1	22.3	26.3	30.1	40.2
	耐熱性(漏れ試験結果)		○	○	○	○	×	×	×
	官能試験値		0.6	0.5	0.8	0.8	3.3	3.1	2.9
	異物		◎	◎	◎	◎	△	×	×

【0169】

【発明の効果】本発明によれば、異物をほとんど含まず、透明性やフレキシビリティに優れた中空成形体を与え、操※

※業性の改善されたポリエステルを有利に得ることができ

フロントページの続き

(72)発明者 衛藤 嘉孝

滋賀県滋賀郡志賀町高城248番の20

(72)発明者 橋本 博

滋賀県高島郡今津町今津松陽台二丁目 3 番
2F ターム(参考) 4J029 AA03 AB04 AC01 AD01 AD10
AE01 BA03 CC05A KE05
KE12 KF02 KF04 KH05